

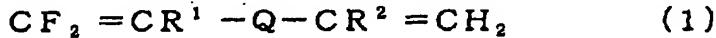
(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年8月22日 (22.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/064648 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08F 136/20, C07C 33/42, 43/17
 (72) 発明者; および
 (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00796
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金子 勇
 (22) 国際出願日: 2002年1月31日 (31.01.2002)
 (76) (KANEKO, Isamu) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (77) 神奈川区羽沢町1150番地旭硝子株式会社内
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (78) Kanagawa (JP). 武部 洋子 (TAKEBE, Yoko) [JP/JP]; 〒
 (30) 優先権データ:
 特願2001-34022 2001年2月9日 (09.02.2001) JP
 特願2001-219569 2001年7月19日 (19.07.2001) JP
 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝
 (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
 子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)
 [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目
 12番1号 Tokyo (JP).
 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
 (79) (54) Title: FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS AND POLYMERS AND PROCESSES FOR PRODUCING THE SAME
 (54) 発明の名称: 含フッ素化合物、含フッ素ポリマー及びその製造方法



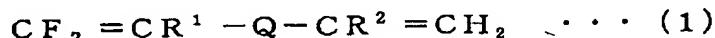
functional groups in such high concentrations that the functional groups can sufficiently exhibit their characteristics, and processes for producing the polymers. Fluorine-containing polymers each comprising repeating units formed by cyclopolymerization of a fluorodiene of the general formula (1) having a functional group; and a process for producing the polymers by radical-polymerizing a fluorodiene of the general formula (1); (1) wherein R¹ and R² are each independently hydrogen, fluoro, alkyl having 3 or fewer carbon atoms, or fluoroalkyl having 3 or fewer carbon atoms; and Q is a divalent organic group having a functional group.

(57) Abstract: Provided are polymers which have high T_g's and main chains of fluorinated alicyclic structures containing

(57) 要約:

高T_gかつ、特性発現に充分な官能基濃度を有する主鎖が含フッ素脂肪族環構造であるポリマー、その製造方法を提供すること。

下記式(1)で表される官能基含有含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマー、



(ただし、R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、Qは官能基を有する2価の有機基、を表す。)

及び、上記ジエンをラジカル重合する製造方法。

WO 02/064648 A1



OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

含フッ素化合物、含フッ素ポリマー及びその製造方法

<技術分野>

本発明は、新規な含フッ素化合物、官能基を有する改良された含フッ素環化ポリマー、及びその製造方法に関する。

<背景技術>

官能基を有する含フッ素ポリマーとして、フッ素系イオン交換膜や硬化性フッ素樹脂塗料などに使用されている官能基含有含フッ素ポリマーが知られているが、これらはすべて基本骨格が直鎖状ポリマーであり、テトラフルオロエチレンに代表されるフルオロオレフィンと官能基を有するモノマーとの共重合より得られる。

また、官能基を含有しつつ主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーも知られており、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーに官能基を導入する方法としては、①重合で得られたポリマーの末端基を利用する方法、②ポリマーを高温処理してポリマーの側鎖、または末端を酸化分解せしめて官能基を形成する方法、③官能基を有するモノマーを共重合させ、必要に応じて加水分解などの処理を加えることによって導入する方法、などが知られている（特開平4-189880号公報、特開平4-226177号公報、特開平6-220232号公報参照）。

主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーに官能基を導入する方法としては前述した方法があるが、ポリマーの末端基を処理することにより官能基を導入する方法では官能基濃度が低く、充分な官能基の特性が得られないという欠点がある。また官能基を有するモノマーを共重合させて導入する方法では、官能基濃

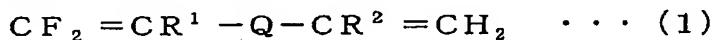
度を高くするとガラス転移温度 (T_g) の低下による機械特性の低下などの問題が生じる。

本発明が解決しようとする課題は、官能基の濃度が高く充分な官能基の特性を得ることができ、かつ、 T_g の低下をもたらさない含フッ素化合物、含フッ素ポリマー及びその製造方法を提供することである。

<発明の開示>

本発明は、含フッ素脂肪族環に直接結合した官能基や官能基含有側鎖基を有する含フッ素ポリマーにかかる下記の発明である。

下記式(1)で表される官能基含有含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマー。



(ただし、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、Qは官能基を有する2価の有機基、を表す。)

上記含フッ素ポリマーは上記式(1)で表される官能基含有含フッ素ジエンをラジカル等の存在下に環化重合させることにより製造される。本発明はまたこの製造方法にかかる下記の発明である。

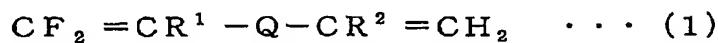
上記式(1)で表される官能基含有含フッ素ジエンを環化重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。

本発明の含フッ素ポリマーは高 T_g のポリマーとすることが容易であり、また、特性発現に充分な官能基濃度を有するポリマーとすることもできる。

<発明を実施するための最良の形態>

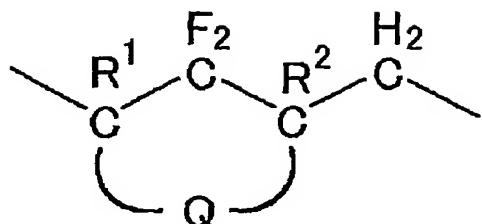
本発明によって環側鎖に官能基を有する含フッ素環化ポリマーを製造すること

が可能になった。つまり本発明は下記一般式（1）で表される官能基含有含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有するポリマー及びその製造方法を提供するものである。

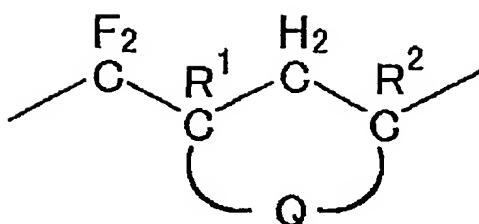


（ただし、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 3 以下のアルキル基または炭素数 3 以下のフルオロアルキル基、Q は官能基を有する 2 価の有機基、を表す。）

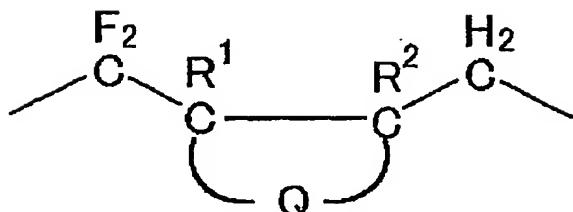
式（1）で表される含フッ素ジエン（以下、含フッ素ジエン（1）という。）の環化重合により、以下の（a）～（c）の繰り返し単位が生成すると考えられ、分光学的分析の結果等より含フッ素ジエン（1）の環化重合体は、繰り返し単位（a）、繰り返し単位（b）またはその両者を主たる繰り返し単位として含む構造を有する重合体と考えられる。なお、この環化重合体の主鎖とは重合性不飽和結合を構成する炭素原子（含フッ素ジエン（1）の場合は重合性不飽和二重結合を構成する 4 個の炭素原子）から構成される炭素連鎖をいう。



(a)



(b)



(c)

式(1)において、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。 R^1 としてはフッ素原子またはトリフルオロメチル基が好ましい。 R^2 としては水素原子またはメチル基が好ましい。

Q は、直鎖状に限らず、側鎖構造あるいは環構造を有していても良く、さらにその構成原子は炭素原子に限らず、酸素原子、硫黄原子、窒素原子の如きヘテロ原子を含んでいてもよい。本発明で言う官能基とは目的とする機能を付与する基を表し、イオン交換基、接着性基、架橋基、現像性基などが例示される。

Q における両端の結合手間の最短距離は原子数で表して2～6原子であることが好ましく、特に2～4原子であることが好ましい(以下、この最短距離を構成

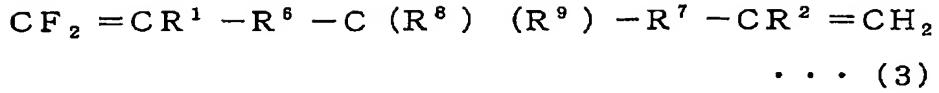
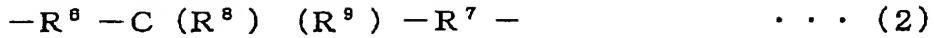
する原子列を主幹部という。）。主幹部を構成する原子は炭素原子のみからなつていてもよく、炭素原子と他の2価以上の原子とからなつていてもよい。炭素原子以外の2価以上の原子としては酸素原子、イオウ原子、1価の基で置換された窒素原子などがあり、特に酸素原子が好ましい。酸素原子等はQの両末端のいずれかまたは両方に存在してもよく、Q中の炭素原子間に存在してもよい。

Q中の主幹部には少なくとも1個の炭素原子が存在し、またQ中の主幹部を構成する炭素原子には官能基または官能基を有する側鎖有機基が結合している。官能基含有側鎖有機基は1価の基であることが好ましい。これら特定の基以外に主幹部を構成する炭素原子等には水素原子やハロゲン原子（特にフッ素原子が好ましい。）が結合し、またアルキル基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、その他の有機基が結合してもよく、その有機基の炭素数は6以下が好ましい。

官能基としては、 OR^3 （ただし、 R^3 は水素原子、炭素数5以下のアルキル基、炭素数8以下のアルコキシアルキル基または炭素数6以下のアルコキシカルボニル基）、 $COOR^4$ （ただし、 R^4 は水素原子または炭素数5以下のアルキル基）または SO_2R^5 （ただし、 R^5 はハロゲン原子、水酸基または炭素数5以下のアルコキシ基）などが好ましく例示される。その他、アミノ基、エポキシ基、トリアルコキシシリル基、シアノ基などが例示される。

官能基含有側鎖有機基としては、官能基含有アルキル基、官能基含有フルオロアルキル基、官能基含有アルコキシ基、官能基含有フルオロアルコキシ基、官能基含有アリール基などの1価有機基が例示される。官能基含有側鎖有機基の官能基を除いた部分の炭素数は8以下、特に6以下が好ましい。

Qとしては下記式（2）で表される2価の有機基であることが好ましく、したがつて含フッ素ジエン（1）としては下記式（3）で表される化合物が好ましい（ R^1 、 R^2 は前記に同じ）。



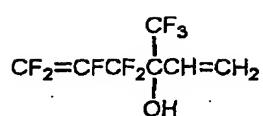
(ただし、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に、単結合、酸素原子、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数 3 以下のアルキレン基またはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数 3 以下のフルオロアルキレン基、 R^8 は水素原子、フッ素原子、炭素数 3 以下のアルキル基または炭素数 3 以下のフルオロアルキル基、 R^9 は官能基または官能基を有する 1 値の側鎖有機基、を表す。)

R^6 、 R^7 におけるアルキレン基としては $(\text{CH}_2)_m$ が好ましく、フルオロアルキレン基としては $(\text{CF}_2)_m$ が好ましい (m 、 n はそれぞれ 1 ~ 3 の整数)。 R^6 と R^7 の組合せにおいては、両者ともこれらの基である (その場合、 $m + n$ は 2 または 3 が好ましい。) か一方がこれらの基で他方が単結合または酸素原子であることが好ましい。 R^8 におけるアルキル基としてはメチル基が、フルオロアルキル基としてはトリフルオロメチル基が好ましい。

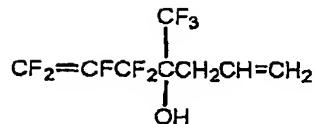
1 値の側鎖有機基である場合の R^9 としては、炭素数 8 以下の有機基が好ましく、官能基を除く部分は炭化水素基またはフルオロ炭化水素基であることが好ましい。特に官能基を有する炭素数 2 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のフルオロアルキル基、フェニル基、炭素数 7 ~ 9 のフェニルアルキル基 (ただし、官能基はフェニル基に結合) が好ましい。

本発明の含フッ素ジエン (1) の具体例として下記が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

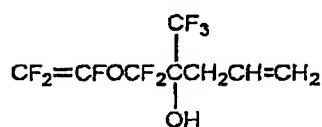
1.



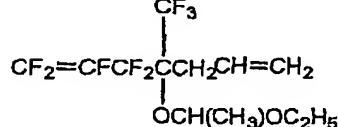
2.



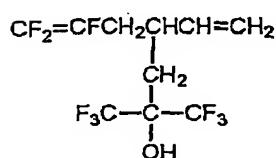
3.



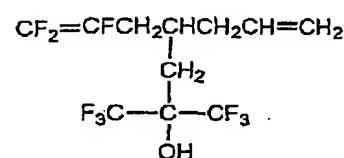
4.



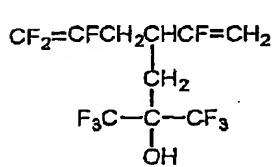
5.



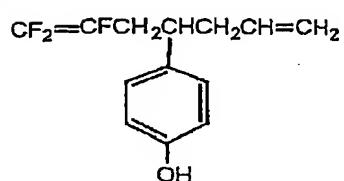
6.



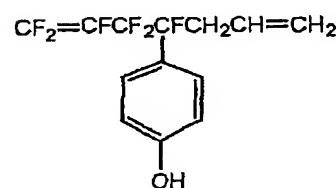
7.



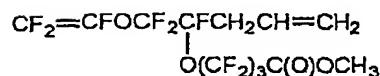
8.



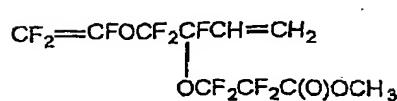
9.



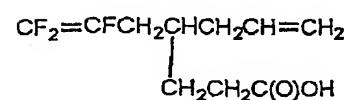
10.

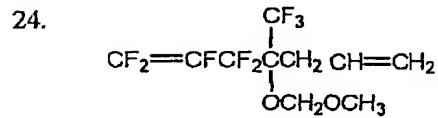
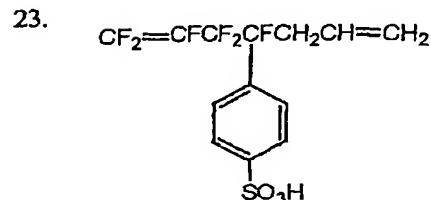
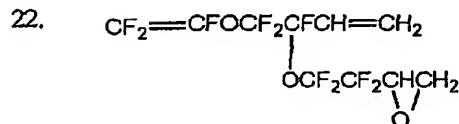
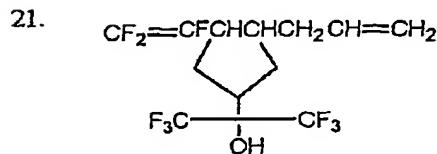
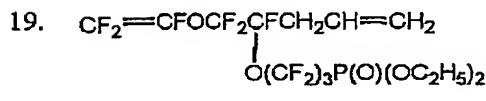
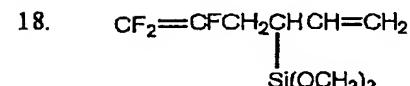
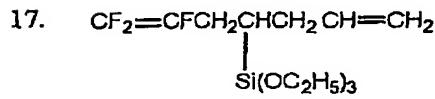
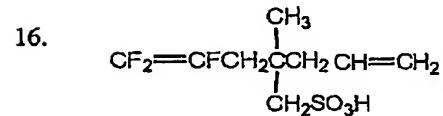
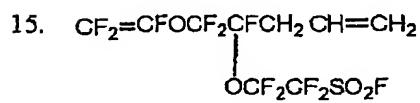
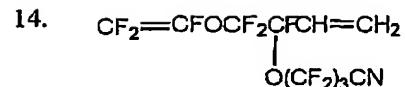
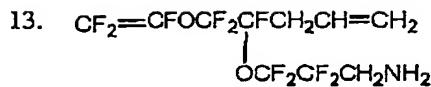


11.



12.





特に $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好適な例として挙げられる。かかる特定のモノマーは比較的温和な条件下で重合し、環側鎖に官能基を有する環化ポリマーが得られる。

含フッ素ポリマーは、含フッ素ジエン（1）が環化重合した繰り返し単位を必

須成分として含むが、更に2種類以上の含フッ素ジエン(1)を含んでよい。また、その特性を損なわない範囲でそれら以外のラジカル重合性モノマーに由来するモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割合は30モル%以下が好ましく、特に15モル%以下が好ましい。

例示しうる他のモノマー単位として、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の α -オレフィン類、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィン、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)などの含フッ素環状モノマー、パーフルオロ(ブチニルピニルエーテル)などの環化重合しうるパーフルオロジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリルエステル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アダマンチル酸ビニル等のビニルエステル類、エチルピニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等のビニルエーテル類、シクロヘキセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン類等、無水マレイン酸、塩化ビニルなどに由来するモノマー単位が挙げられる。

本発明の含フッ素ポリマーは、含フッ素ジエン(1)を重合開始源の下で単独重合又は共重合させることにより得られる。重合開始源としては、重合反応をラジカル的に進行させるものであればなんら限定されないが、例えばラジカル発生剤、光、電離放射線などが挙げられる。特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などが例示される。

重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを溶解するフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下あるいは非存在下に行う懸濁重合、水性媒体に乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。

重合を行う温度や圧力も特に限定されるものではないが、モノマーの沸点、所

用加熱源、重合熱の除去などの諸因子を考慮して適宜設定することが望ましい。例えば、0℃～200℃の間で好適な温度の設定をおこなうことができ、室温～100℃程度ならば実用的にも好適な温度設定をおこなうことができる。また重合圧力としては減圧下でも加圧下でも良く、実用的には常圧～100気圧程度、さらには常圧～10気圧程度でも好適な重合を実施できる。

本発明で得られる含フッ素ポリマーは主鎖に環構造を有し、高い化学安定性や耐熱性を備えている。しかも環側鎖に官能基が導入されているため、従来の含フッ素ポリマーでは達成困難であった、 T_g の低下をおこさずに、充分な官能基特性の発現が可能である。本発明含フッ素ポリマーは例えばイオン交換樹脂、イオン交換膜、燃料電池、各種電池材料、フォトレジスト、光ファイバー、電子用部材、透明フィルム材、農業用温室の被覆用フィルム、接着剤、繊維材、耐候性塗料などに利用可能である。

＜実施例＞

次に、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

下記例に用いられた略称は以下のとおりである。

THF；テトラヒドロフラン。PSt；ポリスチレン。R225；ジクロロペンタフルオロプロパン（溶媒）。IPP；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート。

（合成例1） $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の合成

2Lのガラス製反応器に $\text{CF}_2\text{C1CFC1CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ の108gと脱水THF 500mLを入れ、0℃に冷却した。そこに窒素雰囲気下で CH_2

$=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ の 2M の THF 溶液 200 ml をさらに 200 ml の脱水 THF で希釈したものを約 5.5 時間かけて滴下した。滴下終了後 0°C で 30 分、室温で 1.7 時間攪拌し、2N 塩酸 200 ml を滴下した。水 200 ml とジエチルエーテル 300 ml を加え分液し、ジエチルエーテル層を有機層として得た。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、85 g の $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($60\sim66^\circ\text{C}/0.7\text{ kPa}$) を得た。

次いで 500 ml のガラス製反応器に亜鉛 81 g とジオキサン 170 ml を入れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後 100°C に加熱し、上記で合成した $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の 84 g をジオキサン 50 ml で希釈したものを 1.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、100°C で 40 時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンで洗浄した。ろ液を減圧蒸留し、30 g の $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($36\sim37^\circ\text{C}/1\text{ kPa}$) を得た。

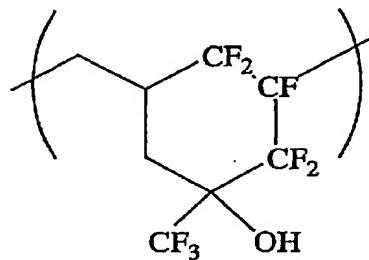
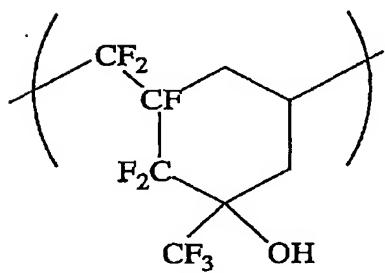
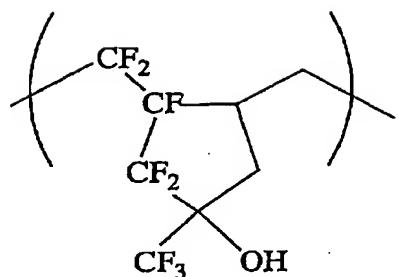
NMR スペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz 、溶媒: CDCl_3 、基準: テトラメチルシラン) δ (ppm): 2.74 (d, $J=7.3, 2\text{ H}$), 3.54 (broad s, 1H), 5.34 (m, 2H), 5.86 (m, 1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.2 MHz 、溶媒: CDCl_3 、基準: CFC_1Cl_3) δ (ppm): -75.7 (m, 3F), -92.2 (m, 1F), -106.57 (m, 1F), -112.6 (m, 2F), -183.5 (m, 1F)。

(実施例 1)

上記合成例 1 で得たモノマー $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2 \text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の 1.0 g および酢酸メチル 0.5 g を内径 10 mm、長さ 300 mm のガラス管に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド 8 mg を添加した。系内を凍結脱気した後、封管し、恒温振とう槽内 (70°C) で 6 時間重合させた。重合後、150°C で 12 時間真空乾燥を実施し未反応モノマーを除去した。その結果、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性ポリマー 0.9 g を得た。THF を溶媒として用いた GPC により測定した PSt 換算分子量は、数平均分子量 (M_n) 43,200、重量平均分子量 (M_w) 233,100 であり、 $M_w/M_n = 5.39$ であった。また、示差走査熱分析 (DSC) により測定した T_g は 154°C であり、室温で白色粉末状であった。また、熱重量分析 (TGA) により測定した 10% 重量減少温度は 405°C であった。得られたポリマーはアセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-パーカーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、R225、パーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。 $^{19}\text{F-NMR}$ 及び $^1\text{H-NMR}$ により以下の繰り返し構造の少なくともいずれかを有する環化ポリマーであることを確認した。



(実施例 2)

重合開始剤として I P P 8 m g を添加し、重合温度を 4 0 ℃として実施例 1 と同様の操作を行い、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性ポリマー 0. 9 g を得た。T H F を溶媒として用いた G P C により測定した P S t 換算分子量は、数平均分子量 (Mn) 1 3 4, 2 0 0、重量平均分子量 (Mw) 3 2 9, 1 0 0 であり、Mw/Mn = 2. 4 5 であった。示差走査熱分析 (D S C) により測定し

た T_g は 153°C であり、室温で白色粉末状であった。また、熱重量分析 (TGA) により測定した 10% 重量減少温度は 405°C であった。得られたポリマーはアセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-ペーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、R225、ペーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、ペーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。

(実施例 3)

合成例 1 で得たモノマー 1.0 g、酢酸メチル 1.0 g およびペーフルオロベンゾイルペーオキシド 1.6 mg を用い、実施例 1 と同様の操作で重合をおこなった。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、150°C で 12 時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性ポリマー 0.8 g を得た。THF を溶媒として用いた GPC により測定した PSt 换算分子量は、数平均分子量 (M_n) 18,800、重量平均分子量 (M_w) 58,300 であり、 $M_w/M_n = 3.10$ であった。示差走査熱分析 (DSC) により測定した T_g は 150°C であり、室温で白色粉末状のポリマーであった。また、熱重量分析 (TGA) により測定した 10% 重量減少温度は 405°C であった。得られたポリマーはアセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-ペーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、R225、ペーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、ペーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。

(実施例 4)

合成例 1 で得たモノマー 1.0 g および酢酸メチル 2.3 g を内容積 50CC のガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてペーフルオロベンゾイルペーオキシド 0.24 g を添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内 (

70°C) で 6 時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、150°Cで12時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性ポリマー 8 g を得た。THF を溶媒として用いたGPCにより測定したPS_t換算分子量は、数平均分子量 (M_n) 14,200、重量平均分子量 (M_w) 41,300 であり、M_w/M_n = 2.91 であった。示差走査熱分析 (DSC) により測定したT_g は 148°C であり、室温で白色粉末状のポリマーであった。また、熱重量分析 (TGA) により測定した10%重量減少温度は 405°C であった。得られたポリマーはアセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-ペーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、R225、ペーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、ペーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。

(合成例 2) $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2 \text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2 \text{OCH}_3) \text{CH}_2 \text{C}$
 $\text{H} = \text{CH}_2$ の合成

10 L のガラス製反応器に $\text{CF}_2 \text{C}1 \text{CFC}1 \text{CF}_2 \text{C}(\text{O}) \text{CF}_3$ の 758 g と脱水THF 4.5 L を入れ、0°C に冷却した。そこに窒素雰囲気下で $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{MgCl}$ の 2M の THF 溶液 1.4 L を約 10.5 時間かけて滴下した。滴下終了後 0°C で 30 分、室温で 12 時間攪拌した後、クロロメチルメチルエーテル 350 g を滴下し、さらに室温で 92 時間攪拌した。水 1.5 L を添加、分液し、有機層をエバポレーターで濃縮し得られた粗液を 1.5 L の水で 2 回水洗した。次いで減圧蒸留して、677 g の $\text{CF}_2 \text{C}1 \text{CFC}1 \text{CF}_2 \text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2 \text{OCH}_3) \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$ ($53 \sim 55^\circ\text{C} / 0.17 \text{kPa}$) を得た。

次いで 3 L のガラス製反応器に亜鉛 577 g とジオキサン 1.3 L を入れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後 100°C に加熱し、上記で合成した C

$\text{F}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ の 677 g を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、100°Cで 47 時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンで洗浄した。ろ液に水 2.5 L とエーテル 1.5 L を加えて分液した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過して粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留し、177 g の $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (43~45°C/0.6 kPa) を得た。

NMR スペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (399.8 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: テトラメチルシリジン) δ (ppm) : 3.16 (broad, 2H), 3.44 (s, 3H), 4.95 (m, 2H), 5.22 (m, 2H), 5.92 (m, 1H)。
 $^{19}\text{F-NMR}$ (376.2 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCF_3) δ (ppm) : -72.5 (m, 3F), -92.9 (m, 1F), -106.8 (m, 1F), -109.7 (m, 2F), -183.0 (m, 1F)。

(合成例 3) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ の合成
2 L のガラス製反応器に $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ の 104 g と脱水 THF 600 mL を入れ、0°Cに冷却した。そこに窒素雰囲気下で $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ の 1 M の THF 溶液 370 mL を 7 時間かけて滴下した。滴下終了後 0°Cで 30 分、室温で 15 時間攪拌し、2 N 塩酸 200 mL を滴下した。水 200 mL とジエチルエーテル 300 mL を加え分液し、ジエチルエーテル層を有機層として得た。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し粗液を得た。粗液をエバポレーターで濃縮し、次いで減圧蒸留して、80 g の $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ (43~45°C/0.6 kPa)

を得た。

次に、500mlのガラス製反応器に亜鉛80gとジオキサン220mlを入れ、ヨウ素で亜鉛の活性化をおこなった。その後100°Cに加熱し、上記で合成した $\text{CF}_2\text{C}_1\text{CFC}_1\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ の80gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、100°Cで40時間攪拌した。反応液をろ過し、少量のジオキサンで洗浄した。ろ液を減圧蒸留し、37gの $\text{CF}_2=\text{CFC}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ (40~42°C/2.4kPa)を得た。

NMRスペクトル

$^1\text{H-NMR}$ (399.8MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: テトラメチルシラン) δ (ppm) : 4.89 (broad s, 1H), 5.71 (m, 1H), 5.96 (m, 2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.2MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFC_1I_3) δ (ppm) : -74.1 (m, 3F), -91.9 (m, 1F), -106.7 (m, 1F), -113.1 (m, 2F), -182.9 (m, 1F)。

(実施例5)

合成例1で得られた水酸基含有含フッ素ジエン(以下ジエン1という。)5g、合成例2で得られた含フッ素ジエン(以下ジエン2という。)5.7gおよび酢酸メチル23gを内容積50CCのガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド0.24gを添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内(70°C)で6時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、重合体を再沈させた後、150°Cで12時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性重合体8.5gを得た。 $^{19}\text{F-NMR}$ および $^1\text{H-NMR}$ によって測定した重合体15

A中のモノマー単位の組成は、ジエン1単位/ジエン2単位=52/48(モル比)であった。

得られた重合体の、THFを溶媒として用いたGPCにより測定したPSt換算分子量は、数平均分子量(Mn)12,000、重量平均分子量(Mw)34,800であり、Mw/Mn=2.90であった。上記重合体は、示差走査熱分析(DSC)により測定したTgが129°Cであり、熱重量分析(TGA)により測定した10%重量減少温度が363°Cであった。上記重合体は、室温で白色粉末状の重合体であり、アセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-パーコーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、R225、パーコーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーコーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。

¹⁹F-NMR及び¹H-NMRにより実施例1で得られた重合体と同様な繰り返し構造を有する環化重合体であることを確認した。

(実施例6)

合成例2で得られた含フッ素ジエン2gおよび酢酸メチル40gを内容積100CCのガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーコーフルオロベンゾイルパーオキシド0.1gを添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内(70°C)で16時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、150°Cで12時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性ポリマー6.1gを得た。

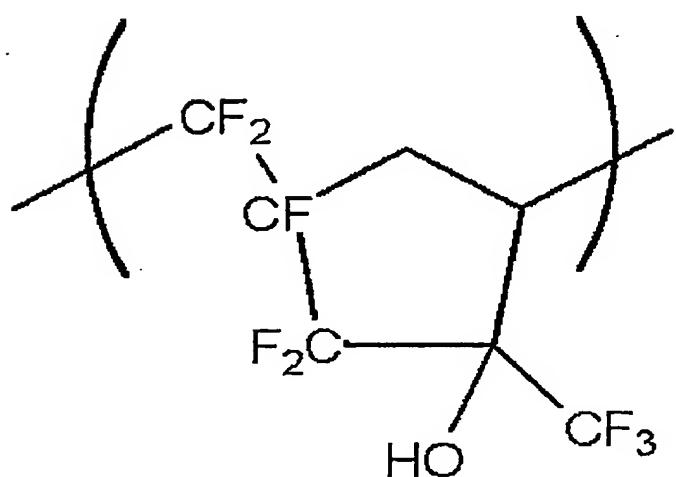
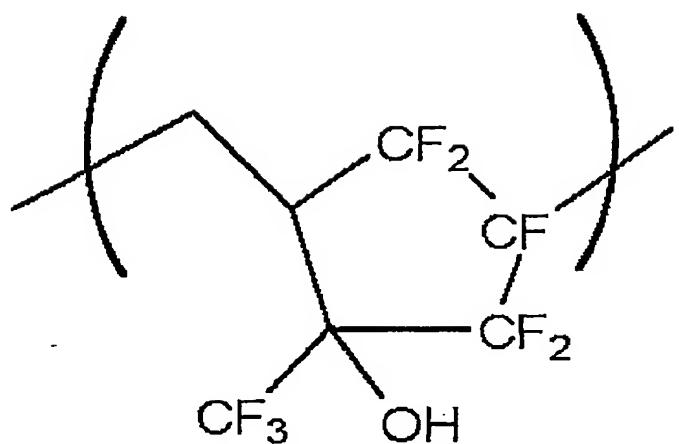
得られた重合体は、示差走査熱分析(DSC)により測定したTgが120°Cであり、室温で白色粉末状の重合体であった。また、得られた重合体は、熱重量分析(TGA)により測定した10%重量減少温度が390°Cであり、¹⁹F-NMRおよび¹H-NMRにより実施例1と同様な繰り返し構造を有する環化重合体であることを確認した。

(実施例 7)

合成例 3 で得られた含フッ素ジエン 10 g および酢酸メチル 22 g を内容積 50 CC のガラス製耐圧反応器に仕込んだ。次に、重合開始剤としてパーフルオロベンゾイルパーオキシド 0.23 g を添加した。系内を凍結脱気した後、恒温振とう槽内 (70 °C) で 7 時間重合させた。重合後、反応溶液をヘキサン中に滴下して、ポリマーを再沈させた後、150 °C で 12 時間真空乾燥を実施した。その結果、主鎖に含フッ素環構造を有する非結晶性ポリマー 8.2 g を得た。

得られた重合体の、THF を溶媒として用いた GPC により測定した PSt 换算分子量は、数平均分子量 (Mn) 10000、重量平均分子量 (Mw) 28000 であり、Mw/Mn = 2.80 であった。得られた重合体は、示差走査熱分析 (DSC) により測定した Tg が 159 °C であり、室温で白色粉末状の重合体であった。また、熱重量分析 (TGA) により測定した 10% 重量減少温度は 395 °C であった。得られた重合体はアセトン、THF、酢酸エチル、メタノール、2-パーフルオロヘキシルエタノールには可溶であり、R 225、パーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロ-n-オクタンには不溶であった。¹⁹ F-NMR および ¹ H-NMR により以下の繰り返し構造の少なくともいずれかを有する環化重合体であることを確認した。

20

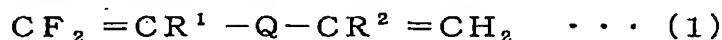


<産業上の利用の可能性>

本発明によれば末端二重結合を二つ有しその連結鎖側鎖に官能基を有するモノマーをラジカル重合せしめることによりゲル化の副生を抑えて円滑有利に目的とする環側鎖に官能基を有する、含フッ素環化ポリマーが製造できる。本発明で得られる含フッ素ポリマーは主鎖に環構造を有し、高い化学安定性や耐熱性を備えている。しかも環側鎖に官能基が導入されているため、従来の含フッ素ポリマーでは達成困難であった、 T_g の低下をおこさずに、充分な官能基特性の発現が可能である。本発明含フッ素ポリマーは例えばイオン交換樹脂、イオン交換膜、燃料電池、各種電池材料、フォトレジスト、光ファイバー、電子用部材、透明フィルム材、農業用温室の被覆用フィルム、接着剤、繊維材、耐候性塗料などに利用可能である。

請求の範囲

1. 下記式（1）で表される官能基含有含フッ素ジエンが環化重合した繰り返し単位を有する含フッ素ポリマー。

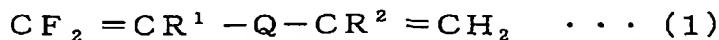


（ただし、R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、Qは官能基を有する2価の有機基、を表す。）

2. Qが、官能基もしくは官能基含有側鎖基を有する、アルキレン基、オキシアルキレン基、フルオロアルキレン基またはオキシフルオロアルキレン基であり、かつ官能基と官能基含有側鎖基を除いた残りの部分の炭素数が1～5である、請求項1に記載の含フッ素ポリマー。

3. 官能基がOR³（ただし、R³は水素原子、炭素数5以下のアルキル基、炭素数8以下のアルコキシアルキル基または炭素数6以下のアルコキシカルボニル基）、COOR⁴（ただし、R⁴は水素原子または炭素数5以下のアルキル基）またはSO₂R⁵（ただし、R⁵はハロゲン原子、水酸基または炭素数5以下のアルコキシ基）である、請求項1または2に記載の含フッ素ポリマー。

4. 下記式（1）で表される官能基含有含フッ素ジエンを環化重合することを特徴とする含フッ素ポリマーの製造方法。



（ただし、R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数3以下のアルキル基または炭素数3以下のフルオロアルキル基、Qは官能基を有する

2価の有機基、を表す。)

5. 下記式 (2) で表される化合物。



(ただし、R³ は水素原子、炭素数 5 以下のアルキル基、炭素数 8 以下のアルコキシアルキル基または炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08F136/20, C07C33/42, C07C43/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08F10/00-246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-59804 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 February, 1992 (26.02.1992), page 3, lower right column (Family: none)	1, 4
X	JP 4-189880 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 July, 1992 (08.07.1992), page 3, lower right column; page 4, upper left column (Family: none)	1, 4
X	JP 4-189802 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 July, 1992 (08.07.1992), page 3, lower right column; page 4, upper left column (Family: none)	1, 4
A	EP 199138 A2 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED), 29 October, 1986 (29.10.1986), Full text & JP 62-12734 A & JP 4-217936 A	1-5
A	JP 1-168630 A (Central Glass Co., Ltd.), 04 July, 1989 (04.07.1989), Full text (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"P" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2002 (22.02.02)Date of mailing of the international search report
05 March, 2002 (05.03.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00796**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-66905 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 March, 1992 (03.03.1992), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08F136/20, C07C33/42, C07C43/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08F10/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-59804 A (旭硝子株式会社) 1992.02.26 第3頁右下欄 (ファミリーなし)	1, 4
X	JP 4-189880 A (旭硝子株式会社) 1992.07.08, 第3頁右下欄、第4頁左上欄 (ファミリーなし)	1, 4
X	JP 4-189802 A (旭硝子株式会社) 1992.07.08, 第3頁右下欄、第4頁左上欄 (ファミリーなし)	1, 4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.02

国際調査報告の発送日

05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 2941



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	EP 199138 A2 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED) 1986. 10. 29, 全文 & JP 62-12734 A & JP 4-217936 A	1-5
A	JP 1-168630 A (セントラル硝子株式会社) 1989. 07. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 4-66905 A (三菱レイヨン株式会社) 1992. 03. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-5

THIS PAGE BLANK (USPTO)